

JP04/17081
18.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年11月18日
Date of Application:

出願番号 特願2003-387425
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2003-387425]

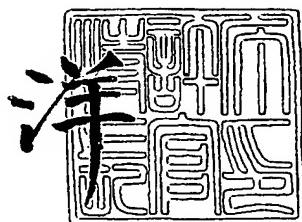
出願人 京セラミタ株式会社
Applicant(s):



2005年 1月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 03-01115
【提出日】 平成15年11月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03G 5/06
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 京セラミタ株式会社
内
【氏名】 東 潤
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 京セラミタ株式会社
内
【氏名】 菅井 章雄
【特許出願人】
【識別番号】 000006150
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号
【氏名又は名称】 京セラミタ株式会社
【代理人】
【識別番号】 100106404
【弁理士】
【氏名又は名称】 江森 健二
【選任した代理人】
【識別番号】 100104709
【弁理士】
【氏名又は名称】 松尾 誠剛
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 124937
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0201638

【書類名】特許請求の範囲

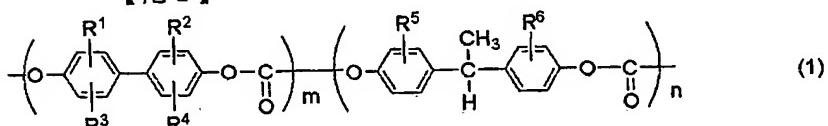
【請求項 1】

結着樹脂と、正孔輸送剤と、電子輸送剤と、電荷発生剤と、を含む感光体層を備えた湿式現像用電子写真感光体であって、

前記結着樹脂として、下記一般式(1)で表される共重合ポリカーボネート樹脂を含み

前記正孔輸送剤として、分子末端にエナミン構造を含むスチルベン化合物または分子末端にトリフェニルアミン構造を含むスチルベン化合物を含むことを特徴とする湿式現像用電子写真感光体。

【化1】

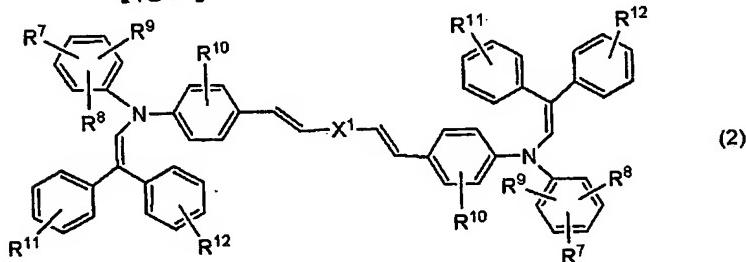


(一般式(1)中の複数のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、およびR⁶は、それぞれ独立しており、同一または異なる基であって、水素原子、ハロゲン原子、置換または非置換の、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のフルオロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～30のアリール置換アルケニル基、または炭素数10～30の縮合多環式炭化水素基であり、かつ、m/(m+n)で表されるモル比が0.05～0.4の範囲内の値である。)

【請求項 2】

前記分子末端にエナミン構造を含むスチルベン化合物が、下記一般式(2)で表されるスチルベン化合物であることを特徴とする請求項1に記載の湿式現像用電子写真感光体。

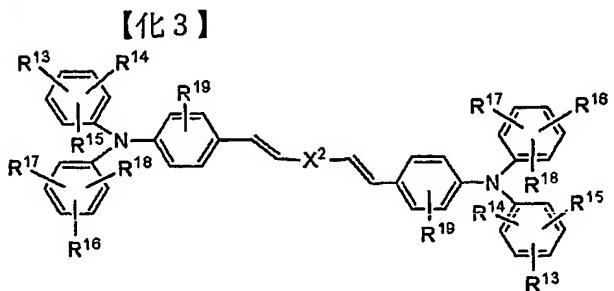
【化2】



(一般式(2)中の複数のR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、およびR¹²は、それぞれ独立しており、水素原子、ハロゲン原子、置換または非置換の、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～30のアリール基、炭素数6～30のアリール置換アルケニル基、または炭素数10～30の縮合多環式炭化水素基であり、X¹は、炭素数6～30のアリール基、炭素数6～30のアリール置換アルケニル基、または炭素数10～30の縮合多環式炭化水素基である。)

【請求項 3】

前記分子末端にトリフェニルアミン構造を含むスチルベン化合物が、下記一般式(3)で表されるスチルベン化合物であることを特徴とする請求項1に記載の湿式現像用電子写真感光体。



(一般式(3)中の複数のR¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸およびR¹⁹は、それぞれ独立しており、水素原子、ハロゲン原子、置換または非置換の、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～30のアリール基、炭素数6～30のアリール置換アルケニル基、または炭素数10～30の縮合多環式炭化水素基であり、X²は、炭素数6～30のアリール基、炭素数6～30のアリール置換アルケニル基、または炭素数10～30の縮合多環式炭化水素基である。)

【請求項4】

前記正孔輸送剤の重量平均分子量(M_w)を900以上とすることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の湿式現像用電子写真感光体。

【請求項5】

前記正孔輸送剤の添加量を、前記結着樹脂100重量部に対して、10～80重量部の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の湿式現像用電子写真感光体。

【請求項6】

前記電子輸送剤として、ナフタレンカルボン酸ジイミド誘導体、ナフトキノン誘導体、およびアゾキノン誘導体からなる群から選択される少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の湿式現像用電子写真感光体。

【請求項7】

前記電子輸送剤の添加量を、前記結着樹脂100重量部に対して、10～100重量部の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の湿式現像用電子写真感光体。

【請求項8】

前記電荷発生剤として、無金属フタロシアニン(τ 型またはx型)、チタニルフタロシアニン(α 型またはY型)、ヒドロキシガリウムフタロシアニン(V型)、およびクロロガリウムフタロシアニン(II型)からなる群から選択される少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の湿式現像用電子写真感光体。

【請求項9】

前記電荷発生剤の添加量を、前記結着樹脂100重量部に対して、0.2～40重量部の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の湿式現像用電子写真感光体。

【請求項10】

湿式現像の現像液として使用される炭化水素系溶媒に、室温で、600時間の条件で浸漬した場合に、正孔輸送剤の溶出量が $5 \times 10^{-7} \text{ g/dm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の湿式現像用電子写真感光体。

【請求項11】

前記感光体層が、単層型であることを特徴とする、請求項1～10のいずれか一項に記載の湿式現像用電子写真感光体。

【請求項12】

請求項1～11のいずれか一項に記載の湿式現像用電子写真感光体を備えるとともに、当該湿式現像用電子写真感光体の周囲に、帯電工程、露光工程、現像工程、転写工程を実施するための部位をそれぞれ配置し、かつ、現像工程において、炭化水素系溶媒にトナー

を分散した液体现像剤を用いて画像形成を行うことを特徴とする湿式現像用画像形成装置

が高いことから、耐久性や感度特性に優れた湿式現像用電子写真感光体を提供することができる。

【0026】

また、本発明の湿式現像用電子写真感光体によれば、正孔輸送剤として、一般式(3)で表される分子末端にトリフェニルアミン構造を含むスチルベン化合物を使用することにより、特定の接着樹脂との相溶性が優れており、さらに電荷移動度が大きく、さらに電荷発生剤から電荷輸送剤への注入性効率が高いことから、耐久性や感度特性に優れた湿式現像用電子写真感光体を提供することができる。

【0027】

また、本発明の湿式現像用電子写真感光体によれば、正孔輸送剤の重量平均分子量(M_w)を所定以上の値とすることにより、湿式現像用の現像液として使用される炭化水素系溶媒に、長時間浸漬した場合であっても、正孔輸送剤の溶出量が少なく、かつ特定の接着樹脂との相溶性が良いことから、耐溶剤性や耐久性に優れた湿式現像用電子写真感光体を提供することができる。

【0028】

また、本発明の湿式現像用電子写真感光体によれば、正孔輸送剤の添加量を、所定範囲に制限することにより、正孔輸送剤の結晶化を有効に防ぐことができ、さらに感度特性にも優れた湿式現像用電子写真感光体を提供することができる。

【0029】

また、本発明の湿式現像用電子写真感光体によれば、電子輸送剤として、ナフタレンカルボン酸ジイミド誘導体等の特定の化合物を使用することにより、ナフトキノン環の有するカルボニル基の作用によって電子受容性に優れている。また電子のホッピング距離が短いため、特に低電界での電子輸送性に優れており、さらに電荷発生剤との相溶性が優れていることから、感度特性や耐久性に優れた湿式現像用電子写真感光体を提供することができる。

【0030】

また、本発明の湿式現像用電子写真感光体によれば、電子輸送剤の添加量を、所定範囲に制限することにより、電子輸送剤の結晶化を有効に防ぐことができ、さらに感度特性にも優れた湿式現像用電子写真感光体を提供することができる。

【0031】

また、本発明の湿式現像用電子写真感光体によれば、電荷発生剤として、無金属フタロシアニン等の特定の化合物を使用することにより、正孔輸送剤および電子輸送剤を併用した場合に、感度特性、電気特性および安定性等がより優れた湿式現像用電子写真感光体を提供することができる。

【0032】

また、本発明の湿式現像用電子写真感光体によれば、電荷発生剤の添加量を、所定範囲に制限することにより、量子収率を高める効果が向上して、さらに赤色および赤外ないし近赤外領域に吸収波長を有する光に対する吸光係数を大きくする効果が保たれ、感度特性、電気特性、および安定性等が優れた湿式現像用電子写真感光体を提供することができる。

。

【0033】

また、本発明の湿式現像用電子写真感光体によれば、所定条件における正孔輸送剤の溶出量を制限することにより、比較的短時間(600時間)において、耐溶剤性を、精度良く判定することができる。例えば、600時間の浸漬試験により、3万枚の画像形成を実施した場合の耐溶剤性を推定することができる。

【0034】

また、本発明の湿式現像用電子写真感光体によれば、感光体層を単層型にすることにより、構成や製造が容易であるにもかかわらず、長時間にわたって所定感度を有する電子写真感光体を得ることができる。

【0035】

また、本発明湿式現像用画像形成装置によれば、湿式現像用電子写真感光体に、特定の結着樹脂と、特定の正孔輸送剤とを併用することにより、湿式現像液として使用される炭化水素系溶媒に、長時間浸漬した場合であっても、正孔輸送剤の溶出量が少なく、かつ、感度特性にも優れた湿式現像用電子写真感光体を備えた画像形成装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

以下、本発明の湿式現像用電子写真感光体および画像形成装置に関する実施の形態を、適宜図面を参照しながら、具体的に説明する。

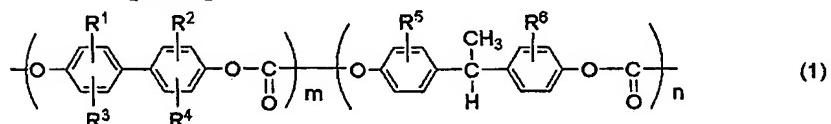
【0037】

[第1の実施形態]

第1の実施形態は、結着樹脂と、正孔輸送剤と、電子輸送剤と、電荷発生剤と、を含む感光体層を備えた湿式現像用電子写真感光体であって、結着樹脂として、下記一般式(1)で表される共重合ポリカーボネート樹脂を含み、正孔輸送剤として、分子末端にエナミン構造を含むスチルベン化合物または分子末端にトリフェニルアミン構造を含むスチルベン化合物を含む湿式現像用電子写真感光体である。

【0038】

【化4】



【0039】

(一般式(1)中の複数のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、およびR⁶は、それぞれ独立しており、水素原子、ハロゲン原子、置換または非置換の、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～30のアリール基、炭素数6～30のアリール置換アルケニル基、または炭素数10～30の縮合多環式炭化水素基であり、かつ、m/(m+n)で表されるモル比が0.05～0.4の範囲内の値である。)

【0040】

ここで、湿式現像用電子写真感光体には、単層型と積層型とがあるが、本発明の湿式現像用電子写真感光体は、いずれにも適用可能である。

ただし、特に正負いずれの帯電性にも使用できること、構造が簡単で製造が容易であること、感光体層を形成する際の被膜欠陥を抑制できることから、層間の界面が少なく、光学的特性を向上できること等の理由から、単層型に適用することがより好ましい。

【0041】

1. 単層型感光体

(1) 基本的構成

図3(a)に示すように、単層型感光体10は、導電性基体12上に单一の感光体層14を設けたものである。

この感光体層は、例えば、一般式(1)で表される結着樹脂と、正孔輸送剤としての、一般式(2)や一般式(3)で表されるスチルベン誘導体と、電子輸送剤と、電荷発生剤と、さらに必要に応じてレベリング剤等を適当な溶媒に溶解または分散させ、得られた塗布液を導電性基体上に塗布し、乾燥させることにより形成することができる。かかる単層型感光体は、単独の構成で正負いずれの帯電型にも適用可能であるとともに、層構成が簡単であって、生産性に優れているという特徴がある。

【0042】

また、得られた単層型感光体は、一般式(2)や一般式(3)で表されるスチルベン誘導体等を含んでいることから、残留電位が低下しているとともに、所定感度を有しているという特徴がある。さらに、単層型感光体の感光層に電子輸送剤を含有させる場合には、正帯電の感度をより向上することができる。

【0043】

(2) 結着樹脂

(2) - 1 種類

電荷発生剤等を分散させるための結着樹脂としては、上述したように、一般式(1)で表される共重合ポリカーボネートを使用することを特徴とする。

この理由は、かかる共重合ポリカーボネートであれば、炭化水素系溶媒に対して難溶であるとともに、撥油性も高いためである。その結果、感光体層表面と前述の炭化水素系溶媒との相互作用が小さくなつて、長期間にわって、感光体層表面の外観変化が少なくなるためである。

ただし、従来、湿式現像用電子写真感光体に使用されている種々の樹脂を併用することも好ましい。例えば、ビスフェノールZ型、ビスフェノールZC型、ビスフェノールC型、ビスフェノールA型等のポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ステレン-ブタジエン共重合体、ステレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン-マレイン酸共重合体、アクリル共重合体、ステレン-アクリル酸共重合体、ポリエチレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、アイオノマー樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、アルキド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスルホン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエーテル樹脂等の熱可塑性樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、その他架橋性の熱硬化性樹脂、エポキシアクリレート、ウレタン-アクリレート等の光硬化型樹脂等の樹脂が使用可能である。

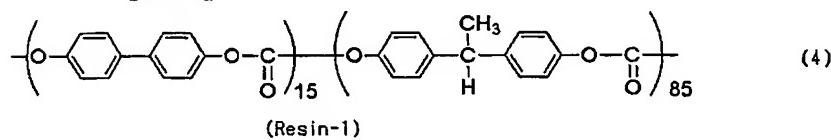
【0044】

(2) - 2 具体例

ここで、一般式(1)で表される共重合ポリカーボネートの具体例としては、例えば、下記式(4)～(7)で示される化合物(Resin-1～Resin-4)が挙げられる。なお、式(7)で表される化合物は、記号*で表されている箇所で結合しており、共重合体であることを示している。

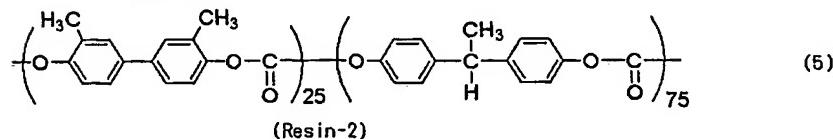
【0045】

【化5】



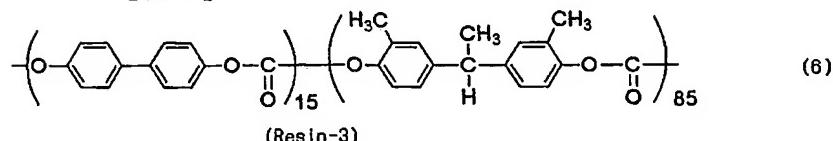
【0046】

【化6】



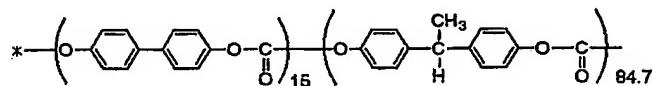
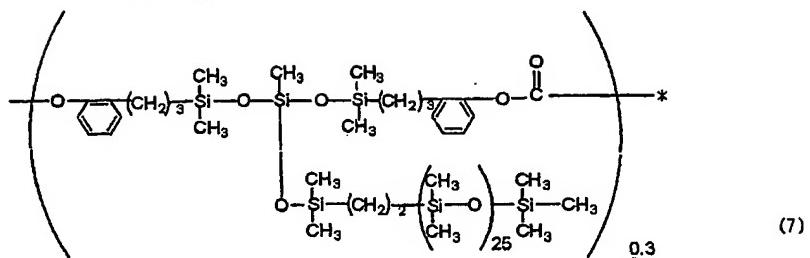
【0047】

【化7】



【0048】

【化8】



【0049】 (3) 正孔輸送剤

(3) - 1 種類

正孔輸送剤の種類として、分子末端にエナミン構造を含むスチルベン化合物または分子末端にトリフェニルアミン構造を含むスチルベン化合物を使用することが好ましい。

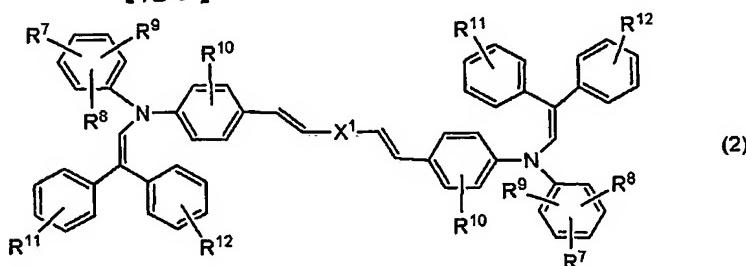
この理由は、分子内の所定箇所に特定のエナミン構造や、トリフェニルアミン構造を導入することにより、アイソパーに対する耐溶剤性を著しく向上させることができ、長期間にわたって安定した画像形成を実施できるためである。

特に、分子末端にエナミン構造を含むスチルベン化合物として、一般式（2）で表されるスチルベン化合物を使用することが好ましく、分子末端にトリフェニルアミン構造を含むスチルベン化合物として、一般式（3）で表されるスチルベン化合物を使用することが好ましい。

この理由は、このような特定構造を分子末端に導入することにより、耐溶剤性や感度特性をさらに向上できるばかりでなく、機械的特性や成膜性についても向上するためである。よって、長期間にわたって優れた画像特性を維持し、かつ、製造等についても容易な湿式現像用電子写真感光体を効率的に提供することができる。

【0050】

【化9】

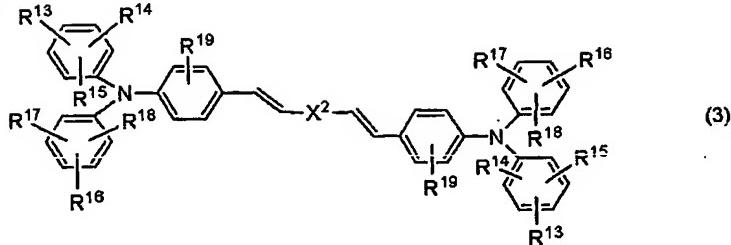


【0051】

(一般式（2）中の複数のR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、およびR¹²は、それぞれ独立しており、水素原子、ハロゲン原子、置換または非置換の、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～30のアリール基、炭素数6～30のアリール置換アルケニル基、または炭素数10～30の縮合多環式炭化水素基であり、X¹は、炭素数6～30のアリール基、炭素数6～30のアリール置換アルケニル基、または炭素数10～30の縮合多環式炭化水素基である。)

【0052】

【化10】



【0053】

(一般式(3)中の複数のR¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸およびR¹⁹は、それぞれ独立しており、水素原子、ハロゲン原子、置換または非置換の、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～30のアリール基、炭素数6～30のアリール置換アルケニル基、または炭素数10～30の縮合多環式炭化水素基であり、X²は、炭素数6～30のアリール基、炭素数6～30のアリール置換アルケニル基、または炭素数10～30の縮合多環式炭化水素基である。)

【0054】

また、正孔輸送剤の重量平均分子量(Mw)を900以上とすることが好ましい。

この理由は、重量平均分子量の値がこのような数値以上であれば、特定の結着樹脂との相溶性が良好になり、また、現像液への正孔輸送剤の溶出量が少なくなり、耐溶剤性や耐久性に優れた湿式現像用電子写真感光体を提供することができるためである。

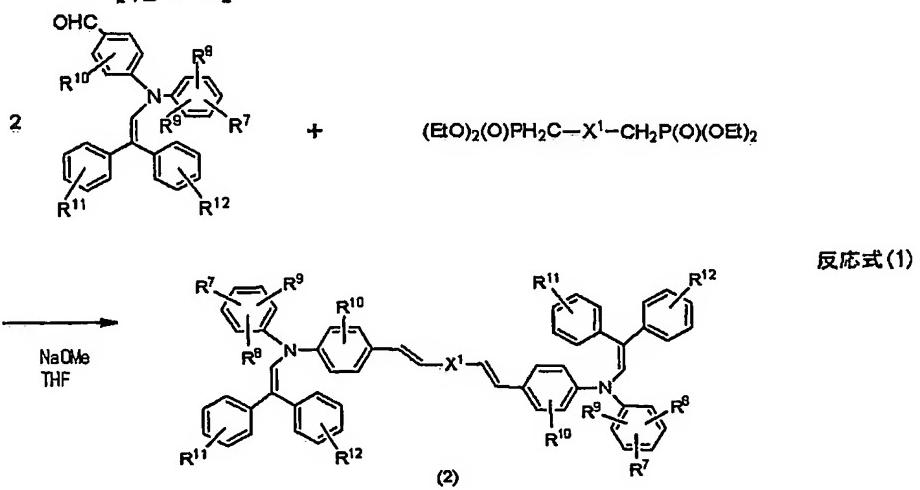
なお、かかる正孔輸送剤の重量平均分子量は、例えば、ゲルパーキューションクロマトグラフィ(GPC)を用いて、カラムからの溶出時間を測定し、その溶出時間と、標準試料を用いて予め作成しておいた検量線とを照らし合わせることにより、求めることができる。

【0055】

また、一例として、下記反応式(1)に準じて、正孔輸送剤としての分子末端にエナミン構造を含むスチルベン化合物を製造することができ、下記反応式(2)に準じて、分子末端にトリフェニルアミン構造を含むスチルベン化合物を製造することができる。

【0056】

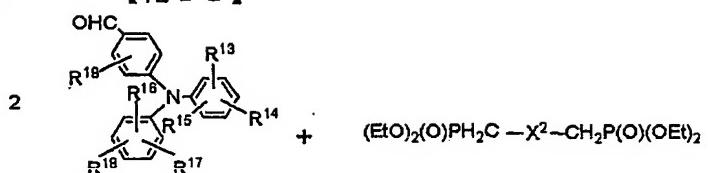
【化11】



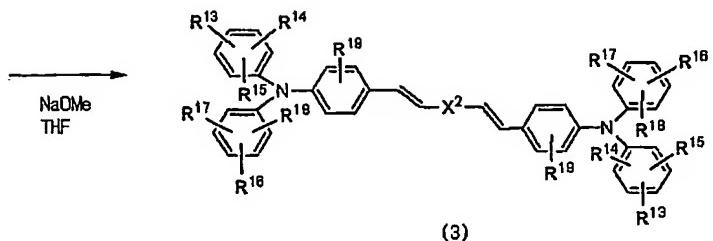
(反応式(1)中の複数のR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²およびX¹は一般式(2)中の内容と同じである。)

【0057】

【化12】



反応式(2)



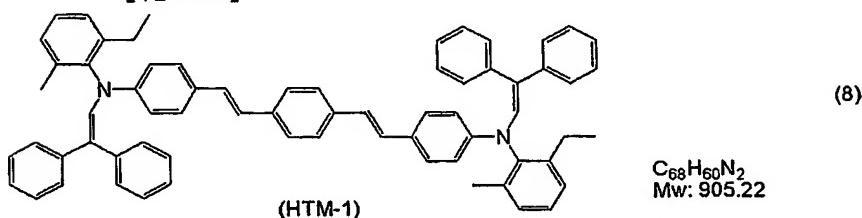
(反応式(2)中の複数のR¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹およびX²は一般式(3)中の内容と同じである。)

【0058】

ここで、一般式(2)で表される分子末端にエナミン構造を含むスチルベン誘導体の一例として、下記式(8)で表されるスチルベン誘導体(HTM-1)の赤外分光(IR)チャートを図1に、プロトン-NMRチャートを図2に、それぞれ示す。

【0059】

【化13】

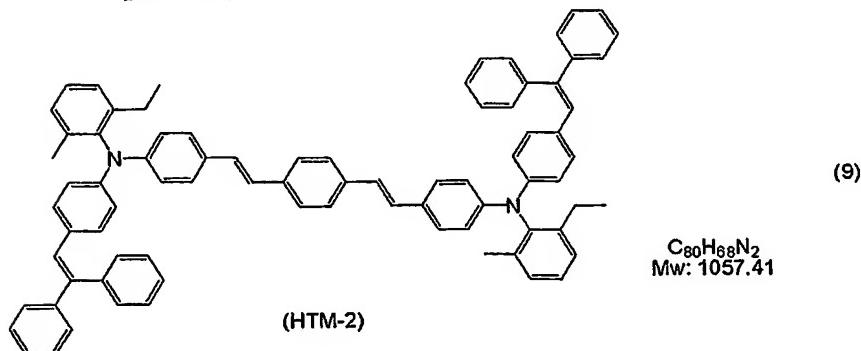


【0060】

また、一般式(3)で表される分子末端にエナミン構造を含むスチルベン誘導体の一例として、下記式(9)で表されるスチルベン誘導体(HTM-2)を示す。

【0061】

【化14】



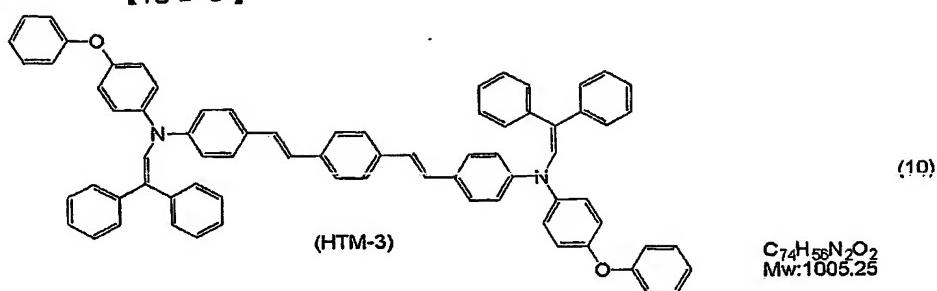
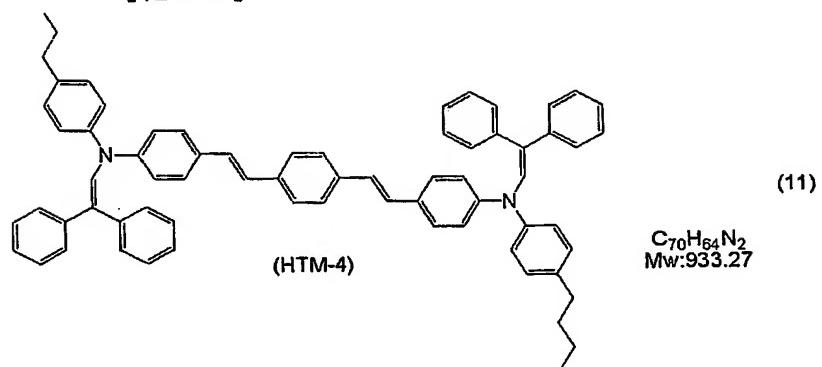
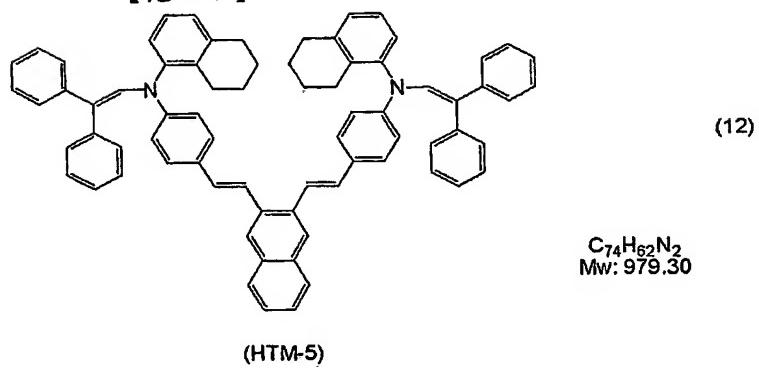
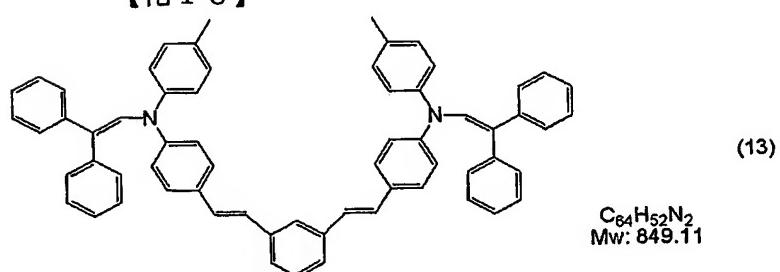
【0062】

(3)-2 具体例

分子末端にエナミン構造を含むスチルベン化合物や、分子末端にトリフェニルアミン構造を含むスチルベン化合物の上記以外の具体例としては、例えば、下記式(10)～(17)で示される化合物(HTM-3～HTM-10)が挙げられる。

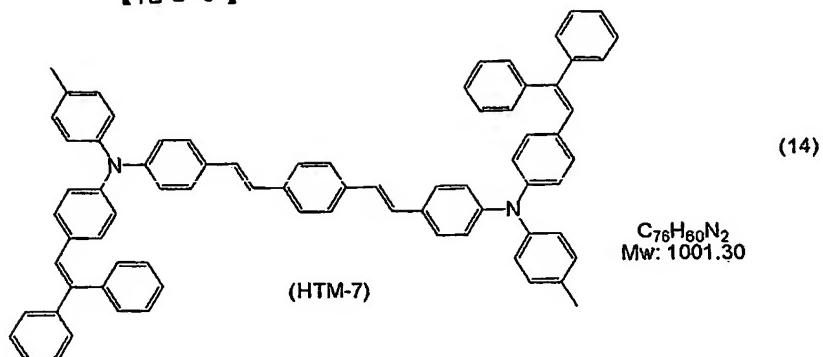
【0063】

【化15】

【0064】
【化16】【0065】
【化17】【0066】
【化18】

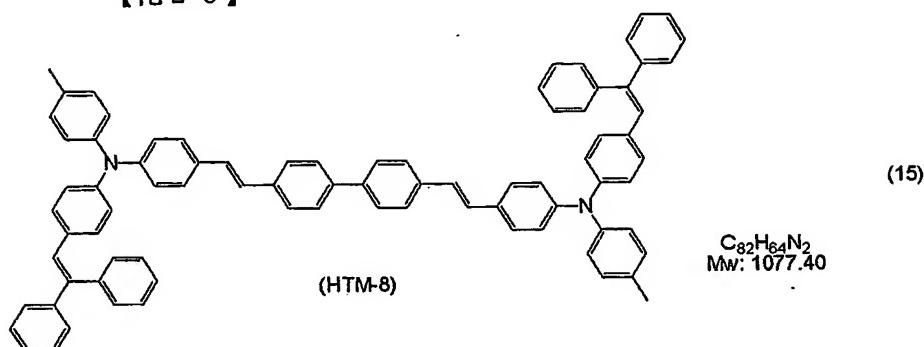
【0067】

【化19】



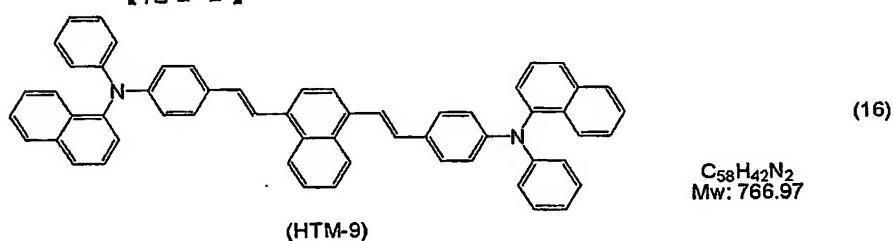
【0068】

【化20】



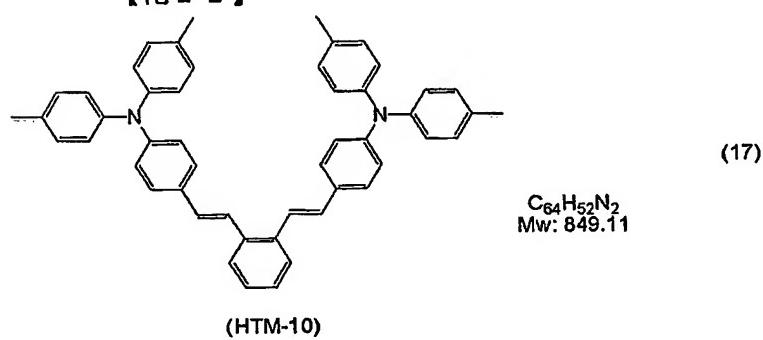
【0069】

【化21】



【0070】

【化22】



【0071】

また、従来公知の正孔輸送剤を併用することも好ましい。かかる正孔輸送剤としては、例えば、N, N, N', N' - テトラフェニルベンジン誘導体、N, N, N', N' - テトラフェニルフェニレンジアミン誘導体、N, N, N', N' - テトラフェニルナフチレンジアミン誘導体、N, N, N', N' - テトラフェニルフェナントリレンジアミン誘導体、2, 5-ジ(4-メチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン等のスチリ

ル系化合物、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物、有機ポリシラン化合物、1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環式化合物や、縮合多環式化合物が挙げられる。

【0072】

(3)-3 添加量

正孔輸送剤の添加量に関し、結着樹脂100重量部に対して、10~80重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる正孔輸送剤の添加量が10重量部未満の値になると、感度が低下して、実用上の弊害が生じる場合があるためである。一方、かかる正孔輸送剤の添加量が100重量部を超えた値になると、正孔輸送剤が結晶化しやすくなり、感光体として適正な膜が形成されない場合があるためである。

したがって、かかる正孔輸送剤の添加量を30~70重量部の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0073】

(4) 電子輸送剤

(4)-1 種類

電子輸送剤の種類としては、ナフタレンカルボン酸ジイミド誘導体、ナフトキノン誘導体、及びアゾキノン誘導体からなる群から選択される少なくとも一つの化合物を含むことが好ましい。

この理由は、電子輸送剤として、特定の化合物を使用することにより、電子受容性に優れており、感度特性や耐溶剤性に優れた湿式現像用電子写真感光体を提供することができるためである。

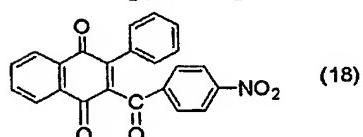
【0074】

(4)-2 具体例

これらの電子輸送剤の具体例として、下記式(18)~(22)で表される化合物(ETM-1~ETM-4)が挙げられる。

【0075】

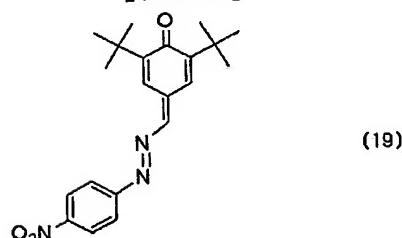
【化23】



(ETM-1)

【0076】

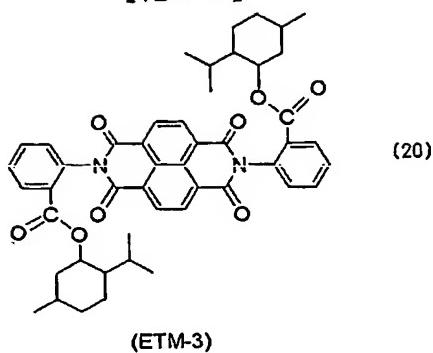
【化24】



(ETM-2)

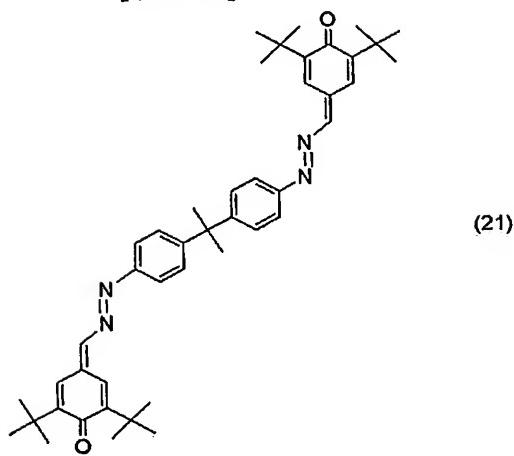
【0077】

【化25】



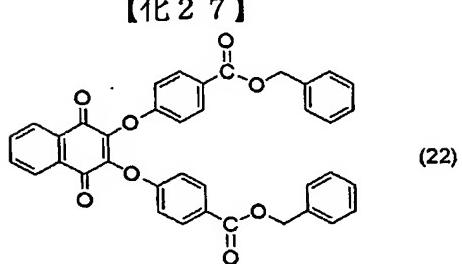
【0078】

【化26】



【0079】

【化27】



【0080】

また、従来公知の電子輸送剤を併用することも好ましい。かかる電子輸送剤の種類としては、ジフェノキノン誘導体、ベンゾキノン誘導体のほか、アントラキノン誘導体、マロノニトリル誘導体、チオピラン誘導体、トリニトロチオキサントン誘導体、3, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン誘導体、ジニトロアントラセン誘導体、ジニトロアクリジン誘導体、ニトロアントラキノン誘導体、ジニトロアントラキノン誘導体、テトラシアノエチレン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン、ジニトロベンゼン、ジニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、ニトロアントラキノン、ジニトロアントラキノン、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロモ無水マレイン酸等の電子受容性を有する種々の化合物が挙げられ、1種単独または2種以上をブレンドして使用することが好ましい。

また、これらの化合物のうち、電界強度が $5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ における電子移動度が $1.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V sec}$ 以上である化合物がより好ましい。

【0081】

(4)-3 添加量

また、湿式現像用電子写真感光体を構成するにあたり、結着樹脂100重量部に対して、電子輸送剤の添加量を、10～100重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる複数の電子輸送剤の添加量が10重量部未満の値になると、感度が低下して、実用上の弊害が生じる場合があるためである。一方、かかる複数の電子輸送剤の添加量が100重量部を超えた値になると、電子輸送剤が結晶化しやすくなり、感光体として適正な膜が形成されない場合があるためである。

したがって、電子輸送剤の添加量を20～80重量部の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0082】

なお、電子輸送剤の添加量を定めるにあたり、後述する正孔輸送剤の添加量を考慮することが好ましい。より具体的には、電子輸送剤（全ETM）の添加割合（全ETM/全HTM）を、正孔輸送剤（全HTM）に対して、0.25～1.3の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる全ETM/全HTMの比率がかかる範囲外の値になると、感度が低下して、実用上の弊害が生じる場合があるためである。

したがって、かかる全ETM/全HTMの比率を0.5～1.25の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0083】

(5) 電荷発生剤

(5)-1 種類

本発明の電子写真感光体に使用される電荷発生剤としては、無金属フタロシアニン(τ 型またはx型)、チタニルフタロシアニン(α 型またはY型)、ヒドロキシガリウムフタロシアニン(V型)、およびクロロガリウムフタロシアニン(II型)からなる群から選択される少なくとも一つの化合物を含むことが好ましい。

この理由は、電荷発生剤の種類を特定することにより、正孔輸送剤および電子輸送剤を併用した場合に、感度特性、電気特性および安定性等がより優れた湿式現像用電子写真感光体を提供することができるためである。

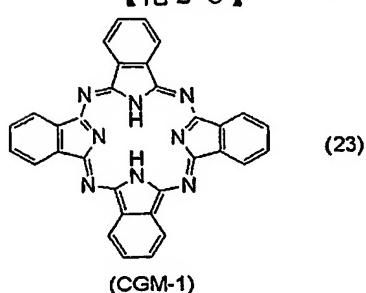
【0084】

(5)-2 具体例

これらの電荷発生剤のうち、具体的に、下記式(23)～(26)で表されるフタロシアニン系顔料(CGM-1～CGM-4)を使用することがより好ましい。

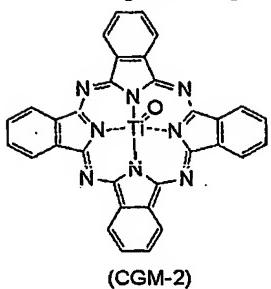
【0085】

【化28】

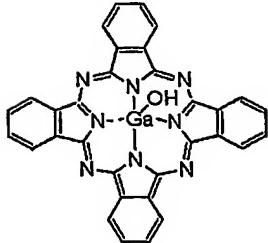


【0086】

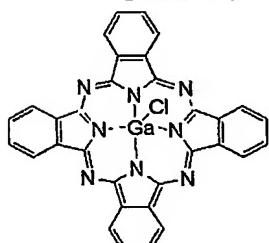
【化29】



(CGM-2)

【0087】
【化30】

(CGM-3)

【0088】
【化31】

(CGM-4)

【0089】

また、従来公知の電荷発生剤を使用することも好ましい。かかる電荷発生剤の種類としては、オキソチタニルフタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料、ビスマゾ顔料、ジオケトピロロピロール顔料、無金属ナフタロシアニン顔料、金属ナフタロシアニン顔料、スクアライン顔料、トリスアゾ顔料、インジゴ顔料、アズレニウム顔料、シアニン顔料、ピリリウム顔料、アンサンスロン顔料、トリフェニルメタン系顔料、スレン顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、キナクリドン系顔料といった有機光導電体や、セレン、セレンーテルル、セレンーヒ素、硫化カドミウム、アモルファスシリコンといった無機光導電剤料等の一種単独または二種以上の混合物が挙げられる。

【0090】

(5) - 3 添加量

また、電荷発生剤の添加量を、結着樹脂100重量部に対して、0.2~40重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる複数の電荷発生剤の添加量が0.2重量部未満の値になると、量子収率を高める効果が不十分となり、電子写真感光体の感度、電気特性、安定性等を向上させることができなくなるためである。一方、かかる複数の電荷発生剤の添加量が40重量部を超えた値になると、赤色および赤外ないし近赤外領域に吸収波長を有する光に対する吸光係数が低下して、感光体の感度、電気特性、安定性等がそれに伴い低下する場合があるためである。

したがって、電荷発生剤の添加量を0.5~20重量部の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0091】

(6) 添加剤

また、感光体層には、上記各成分のほかに、電子写真特性に悪影響を与えない範囲で、従来公知の種々の添加剤、例えば酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、一重項クエンチャー、紫外線吸収剤等の劣化防止剤、軟化剤、可塑剤、表面改質剤、增量剤、増粘剤、分散安定剤、ワックス、アクセプター、ドナー等を配合することができる。また、感光体層の感度を向上させるために、例えばテルフェニル、ハロナフトキノン類、アセナフチレン等の公知の増感剤を電荷発生剤と併用してもよい。

【0092】

(7) 構造

また、単層型感光体における感光体層の厚さは、通常、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内の値であり、好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内の値である。

そして、このような感光体層が形成される導電性基体としては、導電性を有する種々の材料を使用することができ、例えば鉄、アルミニウム、銅、スズ、白金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等の金属や、これらの金属が蒸着またはラミネートされたプラスチック材料、カーボンブラック等の導電性微粒子が分散されてなるプラスチック材料、ヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で被覆されたガラス等があげられる。

【0093】

また、導電性基体の形状は、使用する画像形成装置の構造に合わせて、シート状、ドラム状等のいずれであってもよく、基体自体が導電性を有するか、あるいは基体の表面が導電性を有していればよい。また、導電性基体は、使用に際して十分な機械的強度を有するものが好ましい。感光体層を塗布の方法により形成する場合には、例示の電荷発生剤、電荷輸送剤、結着樹脂等を適当な溶剤とともに、公知の方法、例えばロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカー、超音波分散機等を用いて分散混合して分散液を調整し、これを公知の手段により塗布して乾燥せねばよい。

【0094】

また、単層型感光体10の構成に関して、図3 (b) に示すように、導電性基体12と感光層14との間に、感光体の特性を阻害しない範囲でバリア層16が形成されていてよい。また、図3 (c) に示すように、感光層14の表面には、保護層18が形成されていてよい。

【0095】

(8) 製造方法

分散液を作るための溶剤としては、種々の有機溶剤が使用可能であり、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類；n-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等があげられる。これらの溶剤は単独1種または2種以上を混合して用いられる。

さらに、電荷輸送剤や電荷発生剤の分散性、感光体層表面の平滑性を良くするために界面活性剤、レベリング剤等を使用してもよい。

【0096】

2. 積層型感光体

(1) 基本的構造

図4 (a) に示すように、積層型感光体20は、導電性基体12上に、蒸着または塗布等の手段によって、電荷発生剤を含有する電荷発生層24を形成し、次いでこの電荷発生

層24上に、一般式(2)および一般式(3)で表されるスチルベン誘導体(正孔輸送剤)等の少なくとも1種と結着樹脂とを含む塗布液を塗布し、乾燥させて電荷輸送層22を形成することによって作製される。

また、上記構造とは逆に、図4(b)に示すように、導電性基体12上に電荷輸送層22を形成し、その上に電荷発生層24を形成してもよい。

ただし、電荷発生層24は、電荷輸送層22に比べて膜厚がごく薄いため、その保護のためには、図4(a)に示すように、電荷発生層24の上に電荷輸送層22を形成することがより好ましい。

なお、電荷発生剤、正孔輸送剤、電子輸送剤、結着剤等については、単層型感光体と基本的に同様の内容とすることができます。ただし、積層型感光体の場合、電荷発生剤の添加量については、電荷発生層を構成する結着樹脂100重量部に対して、0.5~150重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

【0097】

また、積層型感光体は、上記電荷発生層および電荷輸送層の形成順序と、電荷輸送層に使用する電荷輸送剤の種類によって、正負いずれの帯電型となるかが選択される。例えば、導電性基体上に電荷発生層を形成し、その上に電荷輸送層を形成した場合において、電荷輸送層における電荷輸送剤として、スチルベン誘導体のような正孔輸送剤を使用した場合には、感光体は負帯電型となる。この場合、電荷発生層には電子輸送剤を含有させてもよい。そして、積層型の電子写真感光体であれば、感光体の残留電位が大きく低下しており、感度を向上させることができる。

なお、積層型感光体における感光体層の厚さに関しては、電荷発生層が0.01~5μm程度、好ましくは0.1~3μm程度であり、電荷輸送層が2~100μm、好ましくは5~50μm程度である。

【0098】

[第2の実施形態]

第2の実施形態は、第1の実施形態の湿式現像用電子写真感光体(以下、単に、感光体と称する場合がある。)を備えるとともに、当該湿式現像用電子写真感光体の周囲に、帯電工程、露光工程、現像工程、転写工程をそれぞれ配置し、かつ、現像工程において、炭化水素系溶媒にトナーを分散した液体現像剤を用いて画像形成を行うことを特徴とした湿式現像用画像形成装置である。なお、この湿式現像用画像形成装置の例では、電子写真感光体として、単層型感光体を用いた場合を想定して説明する。

【0099】

すなわち、図5に示すように、かかる湿式現像用画像形成装置には、湿式現像用電子写真感光体の周囲に、帯電工程を実施するための帯電器32、露光工程を実施するための露光光源33、現像工程を実施するための湿式現像器34、および転写工程を実施するための転写器35を少なくとも備えていることが好ましい。

また、感光体31は、矢印の方向に一定速度で回転しており、感光体31の表面で、次の順に電子写真プロセスが行われることになる。より詳細には、帯電器32により、感光体31が全面的に帯電され、次いで、露光光源33によって、印字パターンが露光される。次いで、湿式現像器34によって、印字パターンに対応して、トナー現像され、さらに、転写器35によって、転写材(紙)36へのトナーの転写が行われる。そして、最後に、感光体31に残った余分なトナーに対して、クリーニングプレード37による搔き落としが行われるとともに、除電光源38によって、感光体31の除電が行われることになる。

【0100】

ここで、トナーが分散された液体現像剤34aは、現像ローラ34bによって運ばれ、所定の現像バイアスを印加することで、感光体31の表面上にトナーが引き付けられて、感光体31上に現像されることになる。また、液体現像剤34aにおける固形分濃度を、例えば、5~25重量%の範囲内の値とすることが好ましい。さらに、液体現像剤34aに使用される液体(トナー分散溶媒)としては、炭化水素系溶剤やシリコーン系オイルが

好適に使用される。

そして、感光体31において、特定のアミン構造体を有する正孔輸送剤料を使用することにより、耐溶剤性や感度特性に優れた単層型の湿式現像用電子写真感光体が得られ、長時間にわたって、優れた画像特性を維持することができる。

【実施例】

【0101】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明する。

【0102】

[実施例1]

(1) 湿式現像用電子写真感光体の作成

超音波分散機内に、電荷発生剤として、式(23)で表されるX型無金属フタロシアニン(CGM-1)を4重量部と、正孔輸送剤として、式(8)で表されるスチルベン誘導体(HTM-1)を40重量部と、電子輸送性剤料として、式(18)で表されるナフタレンテトラカルボン酸ジイミド化合物(ETM-1)を50重量部と、結着樹脂として、式(4)で表されるポリカーボネット樹脂であって、粘度平均分子量が50,000である共重合体ポリカーボネット樹脂(Resin-1)を100重量部、レベリング剤としてのジメチルシリコーンオイルであるKF-96-50CS(信越化学工業製)を0.1重量部と、溶媒としてのテトラヒドロフラン750重量部と、を収容した後、超音波分散機にて、1時間混合分散させ、塗布液を作成した。

得られた塗布液を、直径30mm、長さ254mmの導電性基材(アルマイド処理済みアルミニウム素管)上に、ディップコート法にて塗布した。その後、140℃、20分間の条件で熱風乾燥して、膜厚20μmの単層型感光体層を有する湿式現像用電子写真感光体を得た。

【0103】

(2) 評価

(2)-1 感度測定

得られた湿式現像用電子写真感光体における明電位を測定した。すなわち、ドラム感度試験機(GENTEC社製)を用いて、700Vになるように帯電させ、次いで、ハロゲンランプの光からハンドパルスフィルターを用いて取り出した波長780nmの単色光(半値幅:20nm、光量:1.0μJ/cm²)を露光した。露光後3.3ms経過後の電位を測定し、初期感度とした。また、感光体全体をアイソペール(イソパラフィン系溶剤)に、温度25℃、2000時間の条件で浸漬した。その後、アイソペール液から湿式現像用電子写真感光体を取り出し、感度を同様に測定し、初期感度とアイソペール浸漬後の感度の差を算出した。

【0104】

(2)-2 耐溶剤性評価

得られた単層型湿式現像用電子写真感光体を、その感光層の全面が浸るように、湿式現像の現像液として使用されるアイソペール500mlに、温度25℃、600時間の条件で浸漬させた。一方、正孔輸送剤の濃度を変えて、アイソペール中に溶解させた。その状態で紫外線吸収ピーク波長における吸光度を測定し、正孔輸送剤に関する濃度-吸光度検量線を予め作成した。次いで、アイソペールに浸漬した湿式現像用電子写真感光体について、紫外線吸収測定を行い、検量線に照らして、正孔輸送剤の紫外線吸収ピーク波長における吸光度から、正孔輸送剤の溶出量を算出した。得られた結果を表1に示す。

なお、当該実施例1および後述する実施例5、13～15、17、18では、それぞれ正孔輸送剤として、重量平均分子量(Mw)が900以上のHTM-1～5、7、8を使用しており、溶出量に関して、 $1.0 \times 10^{-7} \sim 2.1 \times 10^{-7}$ という低い値を示した。それに対して、重量平均分子量(Mw)が900未満の正孔輸送剤を使用した場合には、 $3.0 \times 10^{-7} \sim 4.0 \times 10^{-7}$ という範囲内の値を示した。したがって、当該実施例1のように、重量平均分子量(Mw)が900以上の正孔輸送剤を用いた場合には、正孔輸送剤の溶出量が比較的少なく、優れた耐溶剤性を示すことが確認された。

【0105】

(2)-3 外観評価

また、耐溶剤性評価後の湿式現像用電子写真感光体の外観を目視にてクラックの発生の有無を観察し、下記基準に準じて外観評価を実施した。得られた結果を表1に示す。

- ◎：外観変化が全く見られない。
- ：顕著な外観変化は見られない。
- △：外観変化が少々見られる。
- ×：顕著な外観変化が見られる。

なお、上述したように、当該実施例1および後述する実施例5、13～15、17、18では、それぞれ正孔輸送剤として、重量平均分子量(M_w)が900以上のHTM-1～5、7、8を使用しており、重量平均分子量(M_w)が900未満の正孔輸送剤を使用した場合に比べて、外観評価において良好な結果が得られることが確認された。したがって、当該実施例1のように、重量平均分子量(M_w)が900以上の正孔輸送剤を用いた場合には、正孔輸送剤の外観変化が少なく、優れた耐溶剤性や耐久性を示すことが確認された。

【0106】

[実施例2～4]

実施例2では、実施例1の塗布膜中に、電荷発生剤として式(23)で表される無金属フタロシアニン(CGM-1)のかわりに、式(24)～式(26)で表される電荷発生剤(CGM-2～CGM-4)をそれぞれ添加したほかは、実施例1と同様に単層型感光体を作成して、評価した。

【0107】

[実施例5]

実施例5では、実施例1の塗布膜中に、正孔輸送剤として式(8)で表されるスチルベン誘導体(HTM-1)のかわりに式(9)で表されるスチルベン化合物(HTM-2)を添加したほかは、実施例1と同様に単層型感光体を作成して、評価した。

【0108】

[実施例6～9]

実施例6～9では、実施例1の塗布膜中に、電子輸送剤として式(18)で表されるナフタレンテトラカルボン酸ジイミド化合物(ETM-1)のかわりに式(19)～式(22)で表される化合物(ETM-2～ETM-5)をそれぞれ添加したほかは、実施例1と同様に単層型感光体を作成して、評価した。

【0109】

[実施例10～12]

実施例10～12では、実施例1の塗布膜中に、式(4)で表される接着樹脂(Resin-1)のかわりに、式(5)～(7)で表される化合物(Resin-2～Resin-4)をそれぞれ添加したほかは、実施例1と同様に、単層型の湿式現像用電子写真感光体を作成して、評価した。

【0110】

[実施例13～20]

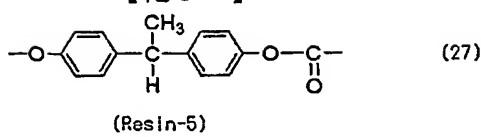
実施例13～20では、実施例1の塗布膜中に、正孔輸送剤として式(8)で表されるスチルベン誘導体(HTM-1)のかわりに式(10)～(17)で表されるスチルベン化合物(HTM-3～HTM-10)を添加したほかは、実施例1と同様に単層型の湿式感光体を作成して、評価した。

【0111】

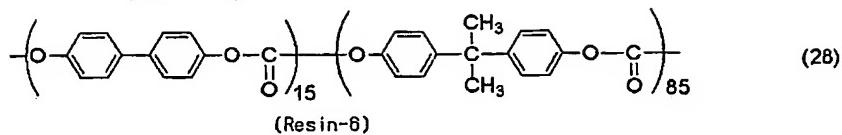
[比較例1～3]

また、比較例1～3では、実施例1の塗布膜中に、式(4)で表される接着樹脂(Resin-1)のかわりに、式(27)～(29)で表される化合物(Resin-5～Resin-7)をそれぞれ添加したほかは、実施例1と同様に、単層型の湿式現像用電子写真感光体を作成して、評価した。

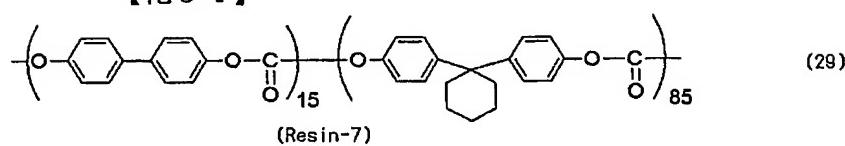
【0112】
【化32】



【0113】
【化33】



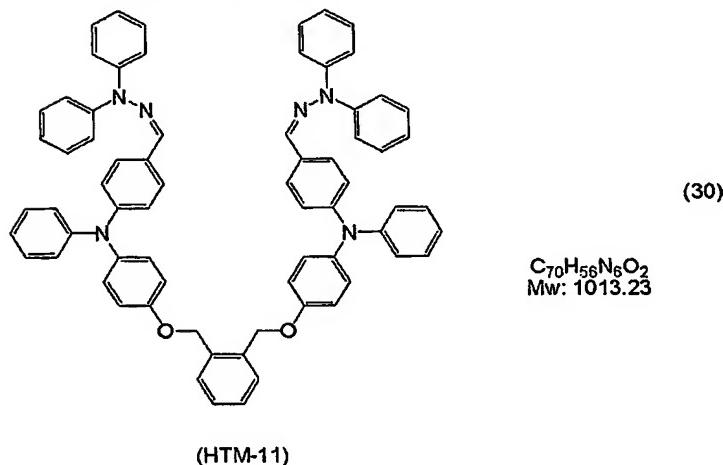
【0114】
【化34】



【0115】
[比較例4]

比較例4では、実施例1の塗布膜中に、正孔輸送剤として式(8)で表されるスチルベン誘導体(HTM-1)のかわりに式(30)で表されるスチルベン化合物(HTM-1')を添加したほかは、実施例1と同様に単層型感光体を作成して、評価した。

【0116】
【化35】



【0117】

【表 1】

	接着樹脂	電荷発生剤	正孔輸送剤	電子輸送剤	溶出量 ($\times 10^{-7}$ g/dm ²)	初期感度 (V)	感度変化 (V)	外観変化
実施例 1	Resin-1	CGM-1	HTM-1	ETM-1	2.1	100	0	◎
実施例 2	Resin-1	CGM-2	HTM-1	ETM-1	2.1	87	-1	◎
実施例 3	Resin-1	CGM-3	HTM-1	ETM-1	1.8	95	0	◎
実施例 4	Resin-1	CGM-4	HTM-1	ETM-1	2.0	110	0	◎
実施例 5	Resin-1	CGM-1	HTM-2	ETM-1	1.0	99	-1	◎
実施例 6	Resin-1	CGM-1	HTM-1	ETM-2	2.9	103	0	◎
実施例 7	Resin-1	CGM-1	HTM-1	ETM-3	3.2	89	+2	◎
実施例 8	Resin-1	CGM-1	HTM-1	ETM-4	3.3	107	+2	○
実施例 9	Resin-1	CGM-1	HTM-1	ETM-5	1.8	105	+1	◎
実施例 10	Resin-2	CGM-1	HTM-1	ETM-1	2.0	101	-2	◎
実施例 11	Resin-3	CGM-1	HTM-1	ETM-1	2.5	100	+3	○
実施例 12	Resin-4	CGM-1	HTM-1	ETM-1	1.9	103	0	◎
実施例 13	Resin-1	CGM-1	HTM-3	ETM-1	1.8	101	0	◎
実施例 14	Resin-1	CGM-1	HTM-4	ETM-1	2.0	99	-1	◎
実施例 15	Resin-1	CGM-1	HTM-5	ETM-1	1.5	112	+1	◎
実施例 16	Resin-1	CGM-1	HTM-6	ETM-1	3.0	104	+3	○
実施例 17	Resin-1	CGM-1	HTM-7	ETM-1	1.4	98	+2	◎
実施例 18	Resin-1	CGM-1	HTM-8	ETM-1	1.4	96	-1	◎
実施例 19	Resin-1	CGM-1	HTM-9	ETM-1	3.5	105	+4	○
実施例 20	Resin-1	CGM-1	HTM-10	ETM-1	4.0	106	+4	○
比較例 1	Resin-5	CGM-1	HTM-1	ETM-1	10.1	102	+10	×
比較例 2	Resin-6	CGM-1	HTM-1	ETM-1	4.1	100	+5	△
比較例 3	Resin-7	CGM-1	HTM-1	ETM-1	10.5	99	+11	×
比較例 4	Resin-1	CGM-1	HTM-11	ETM-1	2.9	210	+3	△

【産業上の利用可能性】

【0118】

以上、詳述したように、本発明によれば、特定の接着樹脂と、特定の正孔輸送剤とを組み合わせて用いることにより、耐溶剤性や感度特性に優れた湿式現像用電子写真感光体およびそれを備えた湿式現像用画像形成装置が得られるようになった。

したがって、本発明の湿式現像用電子写真感光体は、複写機やプリンタ等の各種画像形成装置における低コスト化、高速化、高性能化等に寄与することが期待される。

【図面の簡単な説明】

【0119】

【図1】式(8)で表される正孔輸送剤の赤外分光チャートである。

【図2】式(8)で表される正孔輸送剤のプロトナーNMRチャートである。

【図3】(a)～(c)は、単層型感光体の基本構造および変形構造を説明するため供する図である。

【図4】(a)～(b)は、積層型感光体の基本構造および変形構造を説明するため供する図である。

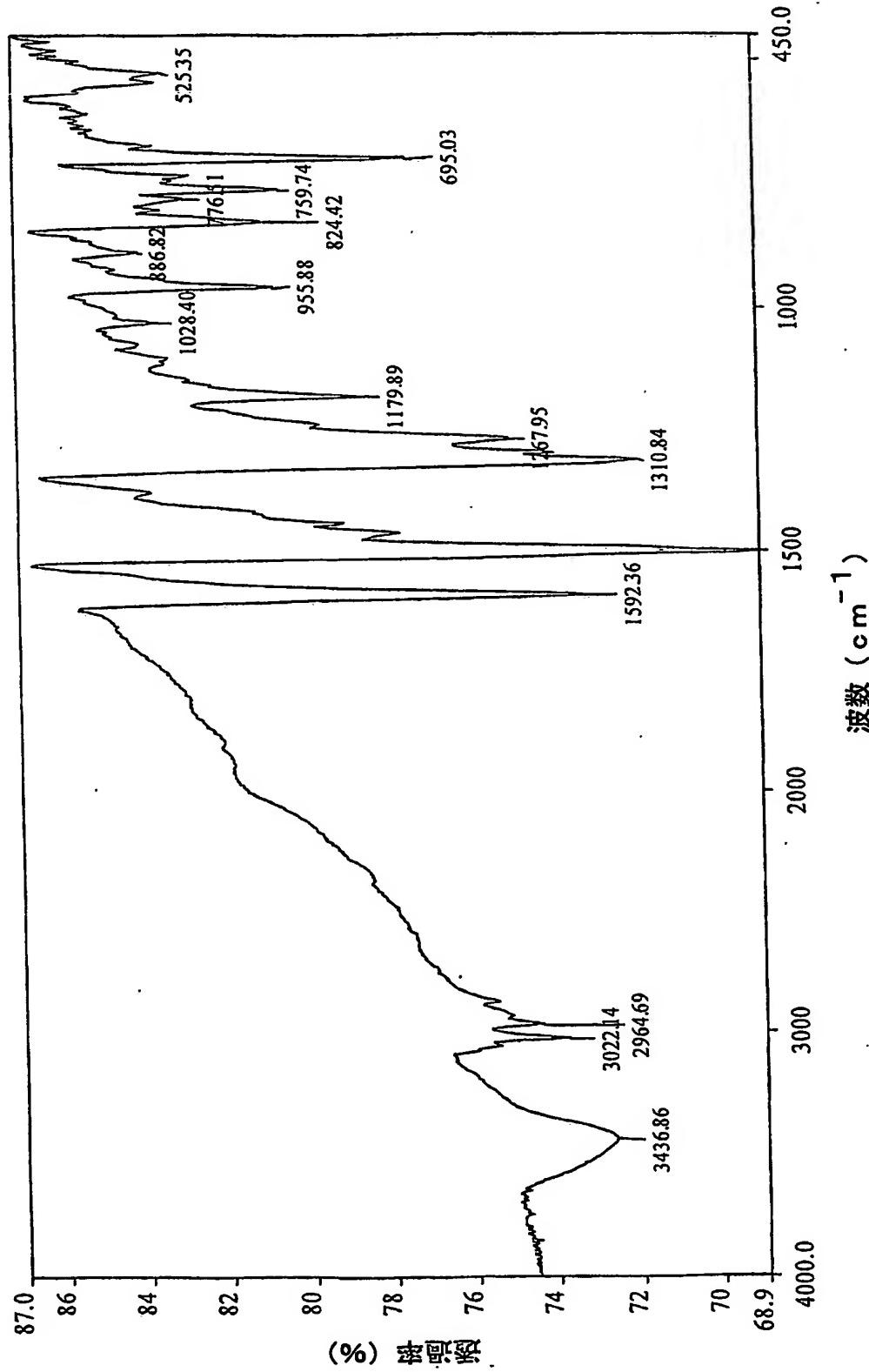
【図5】湿式現像用電子写真感光体を備えた画像形成装置を説明するために供する

【符号の説明】

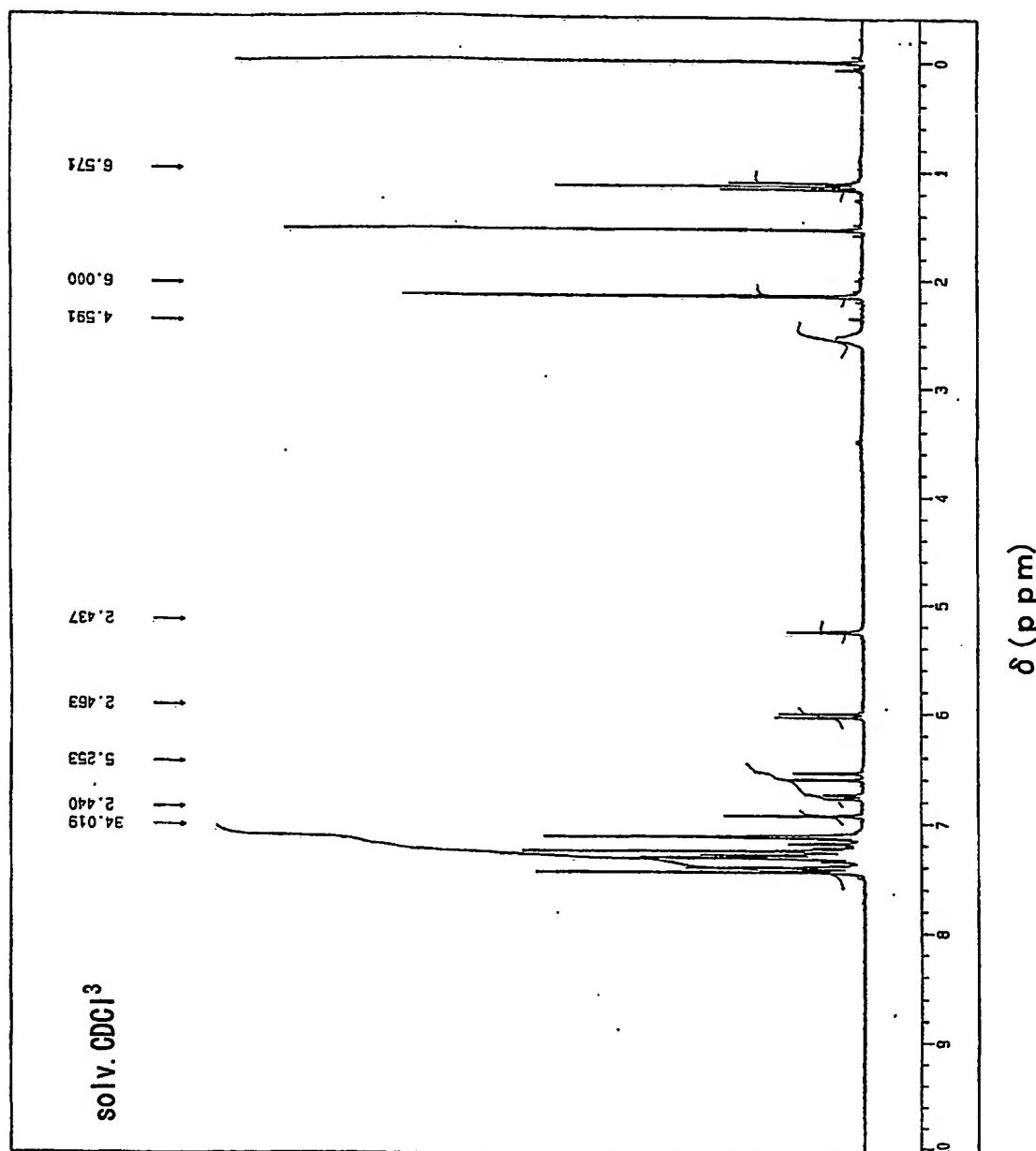
【0120】

- 10：単層型感光体
- 12：導電性基体
- 14：感光層
- 16：バリア層
- 18：保護層
- 20：積層型感光体
- 22：電荷輸送層
- 24：電荷発生層
- 31：感光体
- 32：帶電器
- 33：露光光源
- 34：湿式現像器
- 34a：液体現像剤
- 34b：現像ローラ
- 35：転写器
- 36：転写材
- 37：クリーニングブレード
- 38：除電光源
- 39：プローブ

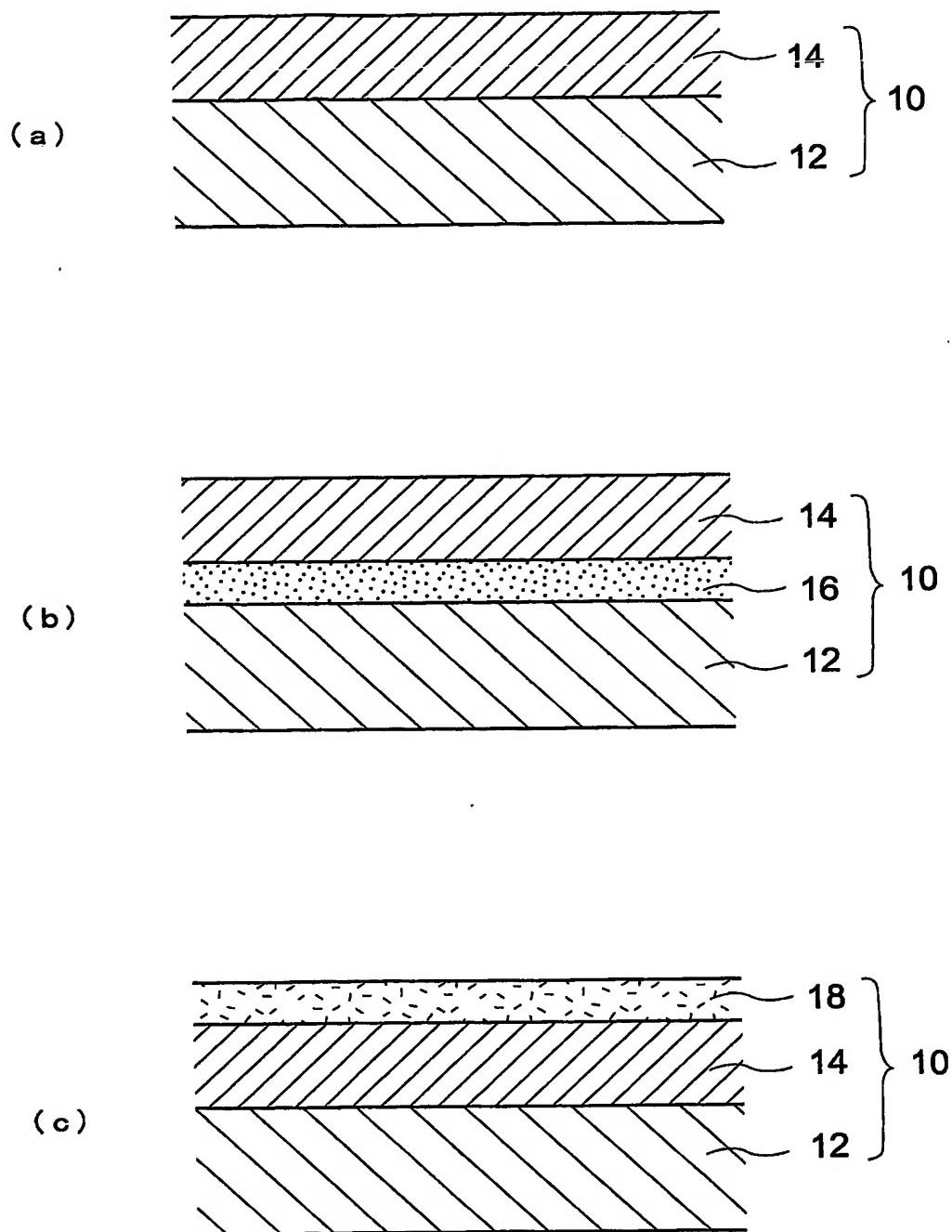
【書類名】 図面
【図1】



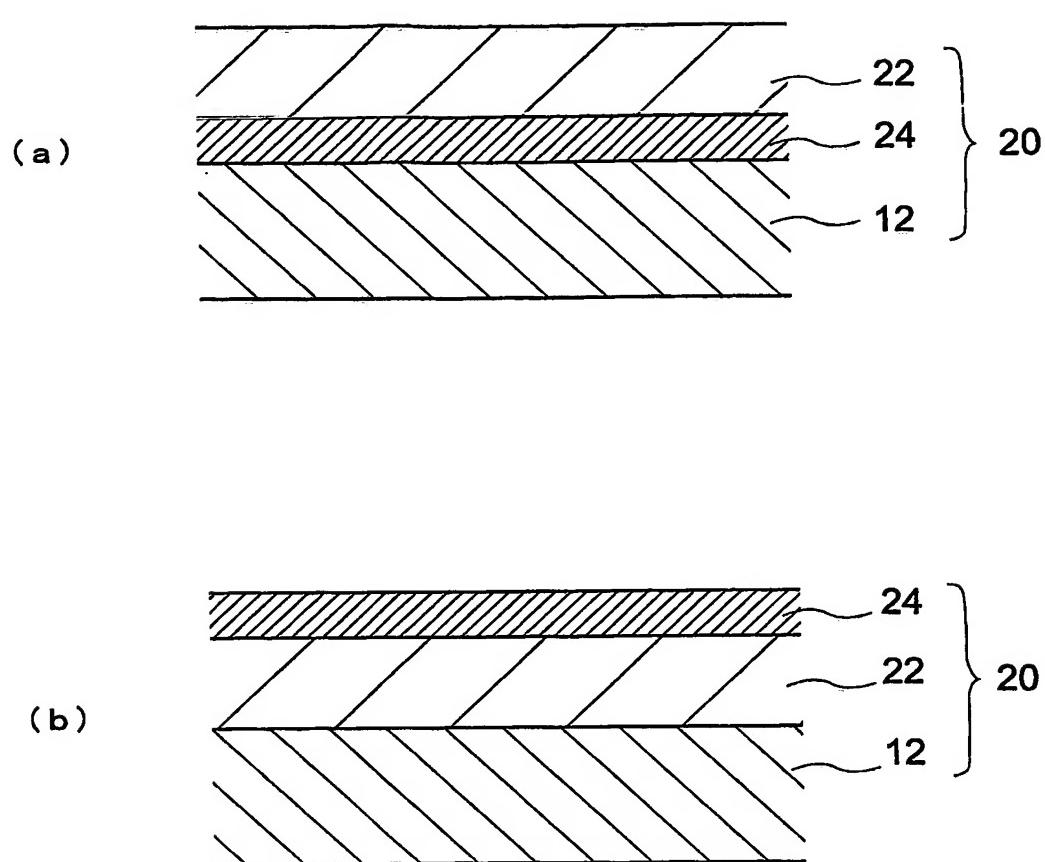
【図2】



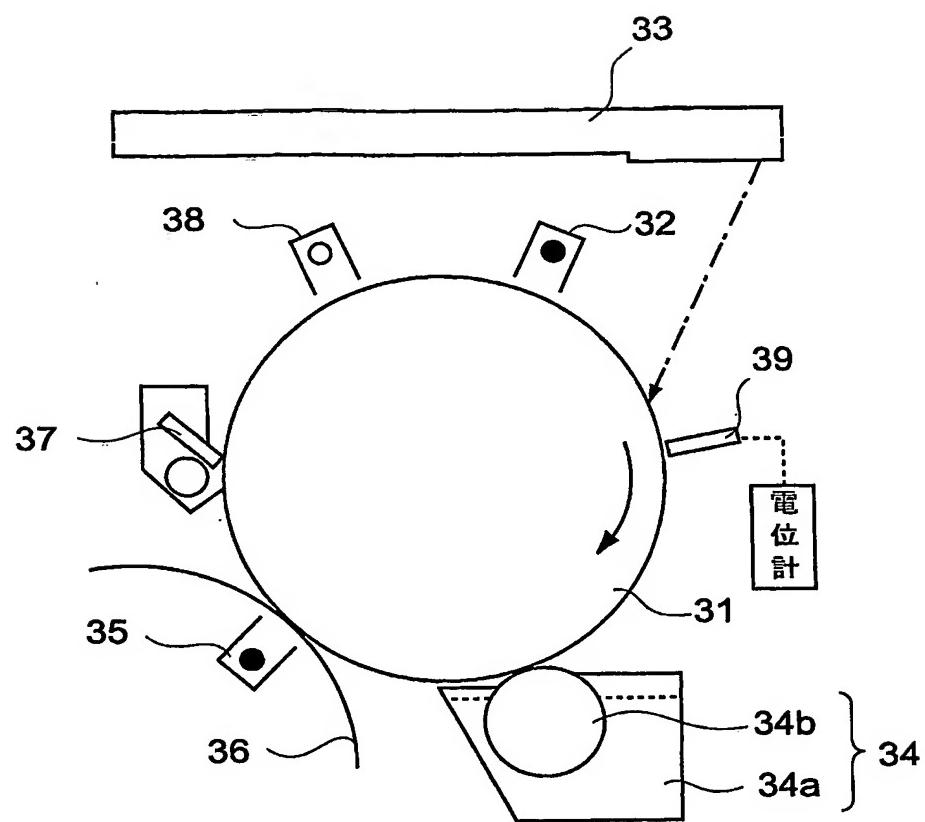
【図3】



【図4】



【図 5】



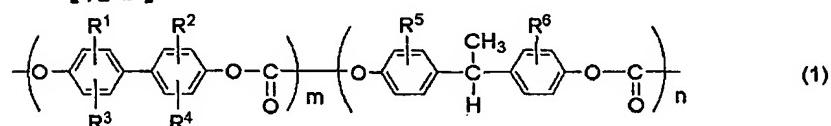
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 特定の結着樹脂と、特定の正孔輸送剤とを組み合わせて用いることにより、耐溶剤性や感度特性に優れた湿式現像用電子写真感光体およびそれを備えた湿式現像用画像形成装置を提供する。

【解決手段】 結着樹脂と、正孔輸送剤と、電子輸送剤と、電荷発生剤と、を含む感光体層を備えた湿式現像用電子写真感光体およびそれを備えた湿式現像用画像形成装置であつて、結着樹脂として、下記一般式（1）で表される共重合ポリカーボネート樹脂を含み、正孔輸送剤として、分子末端にエナミン構造を含むスチルベン化合物または分子末端にトリフェニルアミン構造を含むスチルベン化合物を含む。

【化1】



(一般式（1）中の複数のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、およびR⁶は、それぞれ独立しており、水素原子または、置換または非置換の炭素数1～20のアルキル基等であり、かつ、m／(m+n)で表されるモル比が0.05～0.4の範囲内の値である。)

【選択図】 図1

特願 2003-387425

出願人履歴情報

識別番号 [000006150]

1. 変更年月日 2000年 1月31日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

氏 名 京セラミタ株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017081

International filing date: 17 November 2004 (17.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-387425
Filing date: 18 November 2003 (18.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse